



REC'D 14 APR 2003

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

**24 JAN. 2003**

Fait à Paris, le \_\_\_\_\_

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> 23 JAN 2002 <b>LIEU</b> 75 INPI PARIS <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> 0200816 <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI</b> 23 JAN. 2002		<b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  Cabinet BALLOT 7 rue Le Sueur 75116 PARIS	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> 016306.FR			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Procédé de séparation du zinc et d'un second métal ne formant pas de complexe anionique en présence d'ions chlorures.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		SARP INDUSTRIES	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . . . .	
Adresse	Rue	Zone portuaire de Limay - Porcheville 427 Route du Hazay	
	Code postal et ville	78520	LIMAY
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> 23 JAN 2002 <b>LIEU</b> 75 INPI PARIS <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> 0200816 <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b>		<b>Réservé à l'INPI</b>		<b>DB 540 YI / 260899</b>	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>			016306.FR		
<b>6 MANDATAIRE</b>					
<b>Nom</b>			BALLOT		
<b>Prénom</b>			Paul		
<b>Cabinet ou Société</b>			CABINET BALLOT		
<b>N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel</b>					
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		7 rue Le Sueur		
	<b>Code postal et ville</b>		75116 PARIS		
<b>N° de téléphone <i>(facultatif)</i></b>					
<b>N° de télécopie <i>(facultatif)</i></b>					
<b>Adresse électronique <i>(facultatif)</i></b>					
<b>7 INVENTEUR (S)</b>					
<b>Les inventeurs sont les demandeurs</b>			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
<b>Établissement immédiat ou établissement différé</b>			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
<b>Paiement échelonné de la redevance</b>			<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>			<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
<b>Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes</b>					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b> BALLOT Paul Mandataire 92-1009 CABINET BALLOT			<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  C. MARTIN		

**Procédé de séparation du zinc et d'un second métal ne  
formant pas de complexe anionique en présence d'ions  
chlorures**

5

La présente invention concerne un procédé de séparation du zinc et d'un second métal ne formant pas de complexe anionique stable en présence d'ions chlorures.

10

Bien que la présente invention concerne de manière générale la séparation du zinc et d'un second métal présentant une telle propriété en présence d'ions chlorures, la description qui va suivre est plus spécifiquement illustrée par le procédé de séparation du zinc et du nickel, sans que ceci ne vienne, d'une quelconque manière que ce soit, limiter la portée de l'invention.

15

20

De nos jours, une attention particulière est portée au traitement des déchets, et notamment des effluents issus de l'industrie chimique, métallurgique..

Dans le cas particulier des procédés industriels mettant en œuvre des catalyseurs métalliques, se pose le problème du traitement des boues organiques formées.

25

De manière générale, ces boues sont incinérées et les fumées engendrées par cette incinération sont alors traitées par voie humide.

Ce type de procédé permet la récupération des métaux, sous forme ionique, dans des effluents.

30

Se pose alors le problème du retraitement des effluents et, plus précisément, de la valorisation potentielle qui peut être faite des produits, dont les métaux, contenus dans ces effluents.

35

Dans l'industrie particulière du Nylon®, les métaux que l'on trouve dans l'effluent, après traitement

par voie humide, sont principalement le zinc et le nickel, sous forme de chlorures  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{NiCl}_2$ .

Un exemple de composition classique d'un tel effluent est donné ci-après, les concentrations étant indiquées en g/l :

-  $\text{Cl}^-$  :  $200 \pm 50$

- Zn :  $140 \pm 40$

- Ni :  $37 \pm 10$

- Ca :  $19 \pm 5$

Jusqu'à ce jour, les voies de séparation classique des métaux se sont avérées inefficaces pour isoler le zinc et le nickel.

En effet, ces métaux ayant des propriétés chimiques très proches, les méthodes de séparation physico-chimiques de type précipitation ou les procédés de séparation électrochimiques tels que l'électro-déposition ne sont pas satisfaisants.

La présente invention a donc pour but de proposer un procédé permettant une séparation efficace du zinc et du second métal avec comme avantage immédiat de proposer une valorisation pour chacun des métaux dans leurs filières respectives.

La présente invention concerne donc un procédé de séparation du zinc et d'un second métal ne formant pas de complexe anionique en présence d'ions chlorures, le zinc et le second métal étant présents dans un effluent sous la forme de  $\text{ZnCl}_2$  et de chlorure de second métal.

Selon l'invention, ce procédé comprend les étapes successives de :

- formation et fixation du complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  sur une résine,

- extraction du chlorure de second métal au moyen d'un premier éluant, puis

- extraction du zinc au degré d'oxydation +II.

Contrairement au second métal, le zinc possède la particularité de former un complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  en présence d'une quantité ou concentration adaptée d'ions chlorures, le second métal restant quant à lui sous forme de chlorure de métal non ionique, dans ces mêmes conditions de quantité ou de concentration particulière en ions chlorures.

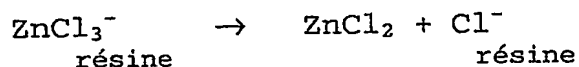
En particulier, le second métal peut être un métal de transition, de préférence choisi parmi Cr, Cu, Ni, Fe.

Grâce à cette différence de comportement qui existe entre ce second métal et le zinc vis à vis des ions chlorures, il est donc possible de faire adsorber le complexe anionique de  $\text{ZnCl}_3^-$  formé sur une résine adaptée, et d'extraire, par élution, le second métal sous forme de chlorure, par exemple le nickel sous forme de  $\text{NiCl}_2$  ou le fer sous forme de  $\text{FeCl}_2$ , de  $\text{FeCl}_3$  ou d'un mélange de  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$ .

Le nickel, le fer, de même que tout autre second métal au sens de la présente invention, peuvent alors avantageusement être recyclés, directement ou après un traitement adapté, et valorisés chacun dans des filières adaptées, en particulier dans l'industrie métallurgique. Ils peuvent, par exemple, être réutilisés dans des procédés de transformation des métaux à partir des minerais.

Après extraction du second métal sous forme de chlorure, il reste à procéder à l'extraction du zinc à son degré d'oxydation +II pour laquelle plusieurs voies sont proposées.

Une première voie consiste à extraire le Zn au degré d'oxydation +II au moyen d'un second éluant permettant la dilution de la concentration en ions chlorures, ce qui a pour effet de dissocier le complexe  $\text{ZnCl}_3^-$  selon la réaction :



5             $\text{ZnCl}_2$ , qui ne présente plus d'affinité avec la résine, peut alors être extrait.

          Une seconde voie consiste à réaliser une étape de désorption du zinc à son degré d'oxydation +II par transformation, au moyen d'un réactif, du complexe  
10  $\text{ZnCl}_3^-$  en un complexe de zinc plus stable que le complexe  $\text{ZnCl}_3^-$ , et non adsorbé par la résine.

          Une troisième voie consiste à réaliser une étape de désorption électrolytique du zinc à son degré d'oxydation +II.

15            De préférence, la formation et la fixation sur la résine du complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  sont obtenues par mise en contact de l'effluent, contenant  $\text{ZnCl}_2$  et le chlorure de second métal, avec la résine saturée en ions chlorures.

20            Dans le cas particulier d'effluents tels que celui dont la composition a été donnée ci-dessus, il est nécessaire de procéder à une étape préalable de traitement pour extraire le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$  en solution) présent dans l'effluent.

25            En effet, le recyclage envisagé pour le zinc et le second métal, et en particulier, leur réintroduction en tant que co-produit dans les filières métallurgiques de transformation des métaux à partir des minerais, n'est possible que si les teneurs en calcium  
30 sont très faibles.

          D'autres particularités et avantages de l'invention résulteront de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence à la figure annexée qui constitue une vue  
35 schématique d'une installation susceptible d'être

utilisée dans le cadre de la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Il est précisé que les paramètres et résultats indiqués ci-dessous concernent le fonctionnement non optimisé d'une installation prototype à l'échelle du pilote mais suffisent à démontrer l'intérêt de la présente invention.

En référence à la figure annexée, 10 litres d'effluent initial 1 ont été introduits dans une cuve 2.

La composition de l'effluent 1 est conforme à celle indiquée précédemment, à savoir (en g/l) :

-Cl<sup>-</sup> : 200 ± 50

-Zn : 140 ± 40

-Ni : 37 ± 10

-Ca : 19 ± 5

Les éléments indiqués ci-après pour la séparation du zinc et du second métal, en l'espèce du nickel, contenus dans l'effluent 1 sont transposables *mutatis mutandis* à un effluent qui contiendrait du zinc et un second métal tel que du Fe, du Cr, du Cu par exemple : en conséquence, il y a lieu de considérer que les informations mentionnées concernant le nickel ou le chlorure de nickel peuvent être lues comme s'appliquant au second métal ou au chlorure de second métal.

La présence de calcium dans l'effluent 1 impose, comme on l'a indiqué précédemment, un traitement préalable de l'effluent 1, notamment avant la formation du complexe anionique  $ZnCl_3^-$ , pour en extraire le calcium.

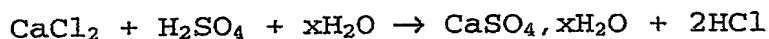
Ce traitement est effectué dans une cuve 3 dans laquelle sont introduits d'une part l'effluent 1 à partir de la cuve 2 et d'autre part un réactif 4 visant à permettre l'extraction du calcium.



Ce réactif 4 peut avantageusement être de l'acide sulfurique, additionné en quantités stœchiométriques.

Après introduction, dans un séparateur solide-liquide 5, du mélange 6 constitué par l'effluent 1 additionné d'acide sulfurique 4, on obtient la précipitation de sulfate de calcium hydraté  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ou gypse 7, recueilli dans le réceptacle 8.

La réaction chimique mise en œuvre dans cette étape préliminaire est la suivante :



Pour 10 l d'effluent 1 introduit, 0,5 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 98% ont permis de faire précipiter 1,6 kg de gypse 7 de formule  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  contenant de 20 à 30 % d'eau interstitielle.

La composition du gypse 7 ainsi obtenu, après séchage à 105°C jusqu'à masse constante, est la suivante, en % massique :

- Ca : 27,5	- Zn : 0,18
- S : 20,8	- Cl : 0,18
- Si : 0,3	- Ni : 0,06

Cette composition est très proche des valeurs théoriques calculées pour du gypse pur : en effet, les pourcentages théoriques calculés donne les valeurs suivantes (pour  $x=0,5$ ) :

- Ca : 27,5
- S : 22,0

Compte tenu de sa grande pureté, le gypse 7 peut facilement être recyclé dans les filières de la cimenterie et/ou de la plâtrerie.

Après passage dans le séparateur solide-liquide 5, l'effluent 9, constitué par l'effluent initial dépourvu de calcium, est introduit dans une cuve

10 pour introduction ultérieure dans la colonne de  
séparation 11 d'une capacité de 60 l, remplie  
intérieurement de résine 12.

5 A titre d'exemple, la résine peut être formée  
d'un squelette copolymère styrène-divinylbenzène et d'un  
groupe fonctionnel  $N(CH_3)_3^+$  sous forme ionique.

Dans la cas présent, la résine 12 utilisée est  
une résine de type "Hewatitt".

10 Préalablement à l'introduction de l'effluent 9  
dans la colonne 11, on réalise une saturation de la  
résine 12 par introduction d'une solution d'acide  
chlorhydrique HCl, ou de chlorure de sodium NaCl, afin  
de créer un milieu concentré en ions chlorures.

15 Un tel milieu concentré en ions chlorures est  
en effet favorable à la formation du complexe anionique  
 $ZnCl_3^-$ .

20 Cette étape de saturation de la résine 12 est  
réalisée par ajout d'une solution de chlorures sous  
forme de HCl, NaCl, KCl... dont la concentration  
équivalente en ions chlorures est supérieure ou égale à  
0,7 mol/l environ et, de préférence, comprise entre 1 et  
1,3 mol/l environ.

25 Dans le cadre du traitement illustré pour  
l'effluent 1 défini ci-dessus, la saturation de la  
résine 12 a été réalisée par l'introduction, à une  
vitesse de l'ordre de 0,45 l/mn, de 35 l d'une solution  
de HCl à une concentration équivalente en ions chlorures  
de 1 mol/l.

30 On notera que la formation et la fixation du  
Zn sous forme de  $ZnCl_3^-$  sur la résine 12 est observée  
dans cette étape.

35 Après saturation de la résine 12 dans les  
conditions indiquées ci-dessus, l'effluent 9 est  
introduit, à vitesse constante et à raison de 2 l/mn,  
dans la partie supérieure de la colonne 11, la partie

inférieure de cette colonne 11 étant obturée, lors de cette opération d'introduction de l'effluent 9.

Le Zn au degré d'oxydation +II se fixe sur la résine 12 sous la forme du complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$ .

5 Une alternative possible consiste à introduire, directement dans la cuve 10 contenant l'effluent 9, une quantité adaptée d'ions chlorures favorisant la formation du complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$ .

10 Cet effluent 9, comprenant le complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$ , est ensuite introduit dans la colonne 11, le Zn au degré d'oxydation +II se fixant alors sur la résine 12.

15 Dans tous les cas, l'étape suivante consiste à extraire, par un premier éluant 13, le chlorure de nickel  $\text{NiCl}_2$  présent dans l'effluent 9 et qui n'a pas été adsorbé par la résine 12.

Ce premier éluant 13 peut être une solution d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  ou de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ .

20 De manière avantageuse, ce premier éluant 13 a une concentration en ions chlorures supérieure ou égale à 0,7 mol/l environ et, de préférence, comprise entre 1 et 1,3 mol/l environ. Une telle concentration en ions chlorures permet en effet de maintenir le zinc sous sa forme complexée  $\text{ZnCl}_3^-$  et donc adsorbée sur la résine 25 12, et de permettre en conséquence une élution sélective et optimisée du  $\text{NiCl}_2$  présent dans l'effluent 9.

30 Le produit d'élution au moyen de ce premier éluant 13 est un effluent 14, collecté à partir de la partie inférieure de la colonne 11, ouverte lors de cette étape d'élution, et recueilli dans la cuve 15.

De manière avantageuse, l'élution au moyen de ce premier éluant 13 est interrompue lorsque la concentration en nickel dans l'effluent 14 en sortie de colonne 11 devient négligeable.

Ce stade optimisé d'élution, et donc de séparation du nickel présent dans les effluents 1 puis 9, a été atteint après introduction dans la colonne 11, à une vitesse de 2 l/mn, de 50 l d'une solution de HCl ou de NaCl à une concentration équivalente en ions chlorures de 1 mol/l.

Cet effluent 14 est donc constitué par une solution de chlorure de nickel  $\text{NiCl}_2$  pure, dans laquelle le zinc n'est présent qu'à l'état de trace, comme on le vérifiera par la suite.

L'effluent 14 peut alors être mis en œuvre selon divers traitements, parmi lesquels des traitements visant à valoriser le nickel proprement dit.

A titre d'exemple non limitatif, on peut faire réagir le  $\text{NiCl}_2$  extrait par le premier éluant 13, et donc précipiter le  $\text{Ni}^{2+}$  présent en solution, avec un réactif de précipitation 16.

L'effluent 14 est introduit dans une cuve de précipitation 17 dans laquelle est ajouté le réactif de précipitation 16.

De préférence, le réactif de précipitation 16 est un réactif alcalin, qui permet de former l'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

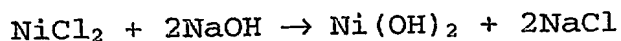
On peut avantageusement choisir le réactif alcalin parmi la soude, la chaux, la potasse.

Avantageusement, le réactif de précipitation 16 est introduit jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 9,5 et 10,5 où l'hydroxyde de nickel est à son minimum de solubilité.

De manière générale, le réactif de précipitation 16 est introduit dans des quantités permettant d'atteindre le pH correspondant au minimum de solubilité du précipité de cation de second métal.

Dans le présent cas, l'effluent 14 a été mis en présence de 4 l de soude (10 M) dans la cuve de précipitation 17.

L'hydroxyde de nickel  $\text{Ni(OH)}_2$  se forme conformément à la réaction chimique suivante :



Pour optimiser cette étape de précipitation, puis l'étape ultérieure de filtration, un réactif coagulant et/ou flocculant classique peut avantageusement être ajouté dans la cuve de précipitation 17.

Le mélange solide-liquide 18 obtenu dans la cuve de précipitation 17 est ensuite introduit puis séparé au moyen d'un filtre-presse 19.

La phase solide est ensuite lavée par 60 l d'eau dans le filtre-presse 19 puis le gâteau d'hydroxyde de nickel 20 est isolé.

1,5 kg d'hydroxyde de nickel  $\text{Ni(OH)}_2$  (60% d'eau) ont été obtenus.

Cet hydroxyde 20, après séchage à  $105^\circ\text{C}$  jusqu'à masse constante, a la composition suivante, en % massique :

- Ni : 58,6	- S : 0,2
- Cl : 1,9	- Ca : 0,1
- Na : 1,1	- Zn : <0,1
- Si : 0,8	

Ces résultats confirment bien la séparation particulièrement sélective et très performante du nickel à partir de l'effluent 9, la quantité de zinc étant effectivement indétectable.

Après élution du nickel au moyen du premier éluant 13 en vue de son traitement ultérieur, on procède à l'étape d'extraction du zinc adsorbé sur la résine 12.

De manière préférée, l'étape d'extraction du zinc à son degré d'oxydation +II n'est réalisée qu'après extraction complète de  $\text{NiCl}_2$ , afin d'optimiser, non seulement la séparation sélective du nickel, mais également celle du zinc.

Dans la pratique, des mesures quantitatives opérées en sortie de colonne 11, permettent de définir lorsque la totalité du nickel présent dans l'effluent 9 a été extrait et se retrouve dans l'effluent 14.

Cette étape d'extraction du zinc peut être réalisée selon plusieurs procédés.

Une première voie consiste à dissocier le complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  pour former  $\text{ZnCl}_2$  libre. Cette dissociation est réalisée au moyen d'un second éluant 21 permettant la dilution, et donc la diminution, de la concentration en ions chlorures dans le milieu contenu à l'intérieur la colonne 11.

Sur la figure annexée, on a schématisé les étapes correspondant à la première voie d'extraction du zinc.

Dans de telles conditions, et pour une concentration en ions chlorures atteignant, par exemple, une valeur inférieure à 1 mol/l, le complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  se dissocie et entraîne la désorption du zinc sous forme de  $\text{ZnCl}_2$  qui passe en solution.

Ce second éluant 21 peut être une solution de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  ou de l'eau.

Le produit d'élution obtenu au moyen de ce second éluant 21 est un effluent 22, collecté à partir de la partie inférieure de la colonne 11, ouverte lors de cette étape d'élution, et recueilli dans la cuve 23.

Pour optimiser le rendement de zinc récupéré, l'élution au moyen de ce second éluant 21 est interrompue lorsque la concentration en zinc dans

l'effluent 22 en sortie de colonne 11 n'est plus détectable.

5 Ce stade optimisé d'élution, et donc de séparation du zinc présent dans les effluents 1 puis 9, a été atteint après introduction dans la colonne 11, à une vitesse de 2 l/mn, de 210 l d'eau.

10 Ce volume est supérieur à 200 l lorsque l'on procède à une élution avec des eaux recyclées (issues du présent process) contenant des chlorures à une teneur de 10 g/l.

15 L'effluent 22, constitué par une solution de chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$  parfaitement pure, peut alors être mis en œuvre selon divers traitements, parmi lesquels des traitements visant à valoriser le zinc proprement dit.

On peut notamment faire réagir le  $\text{ZnCl}_2$  extrait par le second éluant 21, et donc précipiter le  $\text{Zn}^{2+}$  présent en solution, avec un réactif de précipitation 24.

20 L'effluent 22 est introduit dans une cuve de précipitation 25 dans laquelle est ajouté le réactif de précipitation 24.

25 De préférence, le réactif de précipitation 24 est un réactif alcalin, qui permet de former l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn(OH)}_2$ .

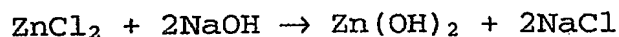
On peut avantageusement choisir le réactif alcalin parmi la soude, la chaux, la potasse.

30 Un sulfure peut également être utilisé comme réactif de précipitation 24, ce qui permet la formation de sulfure de zinc  $\text{ZnS}$ .

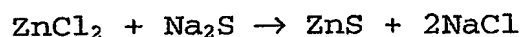
Avantageusement, le réactif de précipitation 24 est introduit dans des quantités permettant d'atteindre le pH correspondant au minimum de solubilité du précipité de  $\text{Zn}^{2+}$ .

Dans le présent cas, l'effluent 22 a été mis en présence de 2 l de soude (10 M) dans la cuve de précipitation 25.

L'hydroxyde de zinc  $\text{Zn(OH)}_2$  se forme conformément à la réaction chimique suivante :



Dans l'hypothèse où l'effluent 22 est mis en présence de sulfure de sodium dans la cuve de précipitation 25, le sulfure de zinc  $\text{ZnS}$  se forme conformément à la réaction chimique suivante :



Pour optimiser l'une ou l'autre de ces étapes de précipitation, puis l'étape ultérieure de filtration, il est possible d'ajouter un réactif coagulant et/ou flocculant dans la cuve de précipitation 25.

Le mélange solide-liquide 26 obtenu dans la cuve de précipitation 25 est ensuite introduit puis séparé au moyen du filtre-presse 19, qui aura été vidé au préalable de l'hydroxyde de nickel 20 recueilli lors d'une étape précédente.

La phase solide est ensuite lavée à par 60 l d'eau dans le filtre-presse 19 puis le gâteau d'hydroxyde de zinc 27 est isolé.

5 kg d'hydroxyde de zinc  $\text{Zn(OH)}_2$  (60% d'eau) ont été obtenus.

Cet hydroxyde 27, après séchage à  $105^\circ\text{C}$  jusqu'à masse constante, a la composition suivante, en % massique :

- Zn :	62,5	- Si :	0,6
- Cl :	1,7	- Ni :	0,2
- Na :	0,9	- S :	0,04



- Ca : 0,7

On constate donc que cet hydroxyde de zinc 27 est de grande pureté et peut valablement être valorisé au travers de filières de transformation du zinc de l'industrie métallurgique.

Une seconde voie permettant l'extraction du zinc consiste à réaliser, après l'étape d'extraction de  $\text{NiCl}_2$ , une étape de désorption du zinc au degré d'oxydation +II.

Cette étape vise à transformer le complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  adsorbé sur la résine en un complexe de zinc qui est plus stable que le complexe  $\text{ZnCl}_3^-$  et n'est pas adsorbé sur la résine 12.

Une désorption quantitative du zinc est notamment obtenue lorsque l'étape de désorption est réalisée par une solution d'ammoniaque. Le complexe formé dans ce cas est  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

Une troisième voie envisagée consiste à réaliser, après l'étape d'extraction de  $\text{NiCl}_2$ , une étape de désorption électrolytique du zinc à son degré d'oxydation +II.

Pour ce faire, la résine 12 sur laquelle est formé le complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  est extraite de la colonne 11 et placée sur une membrane perméable, cette membrane étant elle-même positionnée entre deux électrodes.

L'application d'une différence de potentiel électrique entre ces deux électrodes permet la désorption, l'électromigration et donc l'extraction, du zinc au degré d'oxydation +II.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée à l'exemple de mise en œuvre du procédé et à l'installation afférente décrits ci-dessus et on peut y apporter des variantes d'exécution sans sortir du domaine de l'invention.

Il faut rappeler que les paramètres (volumes, vitesses d'élution,...) et résultats indiqués précédemment concernent une installation prototype à l'échelle du pilote, pour une colonne 11 d'une capacité de 60 l.

5 De telles données seront bien évidemment à adapter pour des installations industrielles.

De plus, l'installation schématisée à la figure annexée est adaptée à la mise en œuvre du procédé selon l'invention en semi-continu ou par "batch".

10 Il est bien évidemment envisageable de mettre en œuvre le procédé en continu.

Pour ce faire, l'installation représentée à la figure annexée sera valablement complétée par la mise en place d'au moins deux colonnes 11 disposées en parallèles, contenant chacune la résine 12 de fixation du complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$ ; de telles colonnes 11 peuvent alors être successivement utilisées pour les étapes du procédé de séparation du zinc et du nickel, ou de fer respectivement, selon l'invention.

20 En outre, il est important de noter les différentes solutions, parmi lesquelles les solutions d'extraction ou les solutions de lavage mises en œuvre dans le cadre du présent procédé, peuvent avantageusement être recyclées, notamment dans un souci  
25 de limitation des coûts d'exploitation.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de séparation du zinc et d'un  
5 second métal ne formant pas de complexe anionique en  
présence d'ions chlorures, le zinc et le second métal  
étant présents dans un effluent (1, 9) sous la forme de  
 $\text{ZnCl}_2$  et de chlorure de second métal, caractérisé en ce  
qu'il comprend les étapes de :

- 10 - formation et fixation du complexe anionique  
 $\text{ZnCl}_3^-$  sur une résine (12),  
- extraction du chlorure de second métal au  
moyen d'un premier éluant (13), puis  
- extraction du zinc au degré d'oxydation +II.

15 2. Procédé selon la revendication 1,  
caractérisé en ce que le second métal est un métal de  
transition, de préférence choisi parmi Cr, Cu, Ni, Fe.

20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,  
caractérisé en ce que la formation du complexe anionique  
 $\text{ZnCl}_3^-$  est obtenue par mise en contact de l'effluent (1,  
9) avec la résine (12) saturée en ions chlorures.

25 4. Procédé selon la revendication 3,  
caractérisé en ce que la saturation de la résine (12)  
est réalisée par une solution dont la concentration en  
ions chlorures est supérieure ou égale à 0,7 mol/l  
environ et, de préférence, comprise entre 1 et 1,3 mol/l  
30 environ.

5. Procédé selon la revendication 4,  
caractérisé en ce que la solution permettant la  
saturation de la résine (12) est une solution de HCl ou  
35 de NaCl.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le premier éluant (13) est une solution dont la concentration en ions chlorures est supérieure ou égale à 0,7 mol/l environ et, de préférence, comprise entre 1 et 1,3 mol/l environ.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le premier éluant (13) est une solution de HCl ou de NaCl.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le chlorure de métal, extrait par le premier éluant (13), est précipité avec un réactif de précipitation (16), de préférence un réactif alcalin.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le réactif alcalin est choisi parmi la soude, la chaux, la potasse.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le réactif de précipitation (16) est introduit dans des quantités permettant d'atteindre le pH correspondant au minimum de solubilité du précipité de cation de second métal.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'étape d'extraction du zinc au degré d'oxydation +II est réalisée après extraction complète du chlorure de métal.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, après l'étape d'extraction du

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le premier éluant (13) est une solution dont la concentration en ions chlorures est supérieure ou égale à 0,7 mol/l environ et, de préférence, comprise entre 1 et 1,3 mol/l environ.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le premier éluant (13) est une solution de HCl ou de NaCl.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le chlorure de métal, extrait par le premier éluant (13), est précipité avec un réactif de précipitation (16), de préférence un réactif alcalin.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le réactif alcalin est choisi parmi la soude, la chaux, la potasse.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le réactif de précipitation (16) est introduit dans des quantités permettant d'atteindre le pH correspondant au minimum de solubilité du précipité de cation de second métal.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'étape d'extraction du zinc au degré d'oxydation +II est réalisée après extraction complète du chlorure de métal.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, après l'étape d'extraction du

chlorure de métal, le procédé comprend une étape de dissociation du complexe  $\text{ZnCl}_3^-$  pour former  $\text{ZnCl}_2$  et d'extraction du  $\text{ZnCl}_2$  ainsi obtenu au moyen d'un second éluant (21) permettant la dilution de la concentration en ions chlorures.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le second éluant (21) est une solution dont la concentration en ions chlorures est inférieure à 1 mol/l environ.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le second éluant (21) est choisi parmi du NaCl, de l'eau.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que le  $\text{ZnCl}_2$  extrait par le second éluant (21) est précipité avec un réactif de précipitation (24), de préférence un réactif alcalin ou un sulfure.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le réactif alcalin est choisi parmi la soude, la chaux, la potasse.

17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que le réactif de précipitation (24) est introduit dans des quantités permettant d'atteindre le pH correspondant au minimum de solubilité du précipité de  $\text{Zn}^{2+}$ .

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, après l'étape d'extraction du chlorure de métal, le procédé comprend une étape de désorption du zinc au degré d'oxydation +II par

chlorure de métal, le procédé comprend une étape de dissociation du complexe  $\text{ZnCl}_3^-$  pour former  $\text{ZnCl}_2$  et d'extraction du  $\text{ZnCl}_2$  ainsi obtenu au moyen d'un second éluant (21) permettant la dilution de la concentration en ions chlorures.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le second éluant (21) est une solution dont la concentration en ions chlorures est inférieure à 1 mol/l environ.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le second éluant (21) est choisi parmi du NaCl, de l'eau.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que le  $\text{ZnCl}_2$  extrait par le second éluant (21) est précipité avec un réactif de précipitation (24), de préférence un réactif alcalin ou un sulfure.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le réactif alcalin est choisi parmi la soude, la chaux, la potasse.

17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que le réactif de précipitation (24) est introduit dans des quantités permettant d'atteindre le pH correspondant au minimum de solubilité du précipité de  $\text{Zn}^{2+}$ .

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, après l'étape d'extraction du chlorure de métal, le procédé comprend une étape de désorption du zinc au degré d'oxydation +II par

transformation du complexe  $\text{ZnCl}_3^-$  en un complexe de zinc plus stable que le complexe  $\text{ZnCl}_3^-$ .

5            19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape de désorption est réalisée par une solution d'ammoniaque.

10           20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, après l'étape d'extraction du chlorure de métal, le procédé comprend une étape de désorption électrolytique du zinc au degré d'oxydation +II.

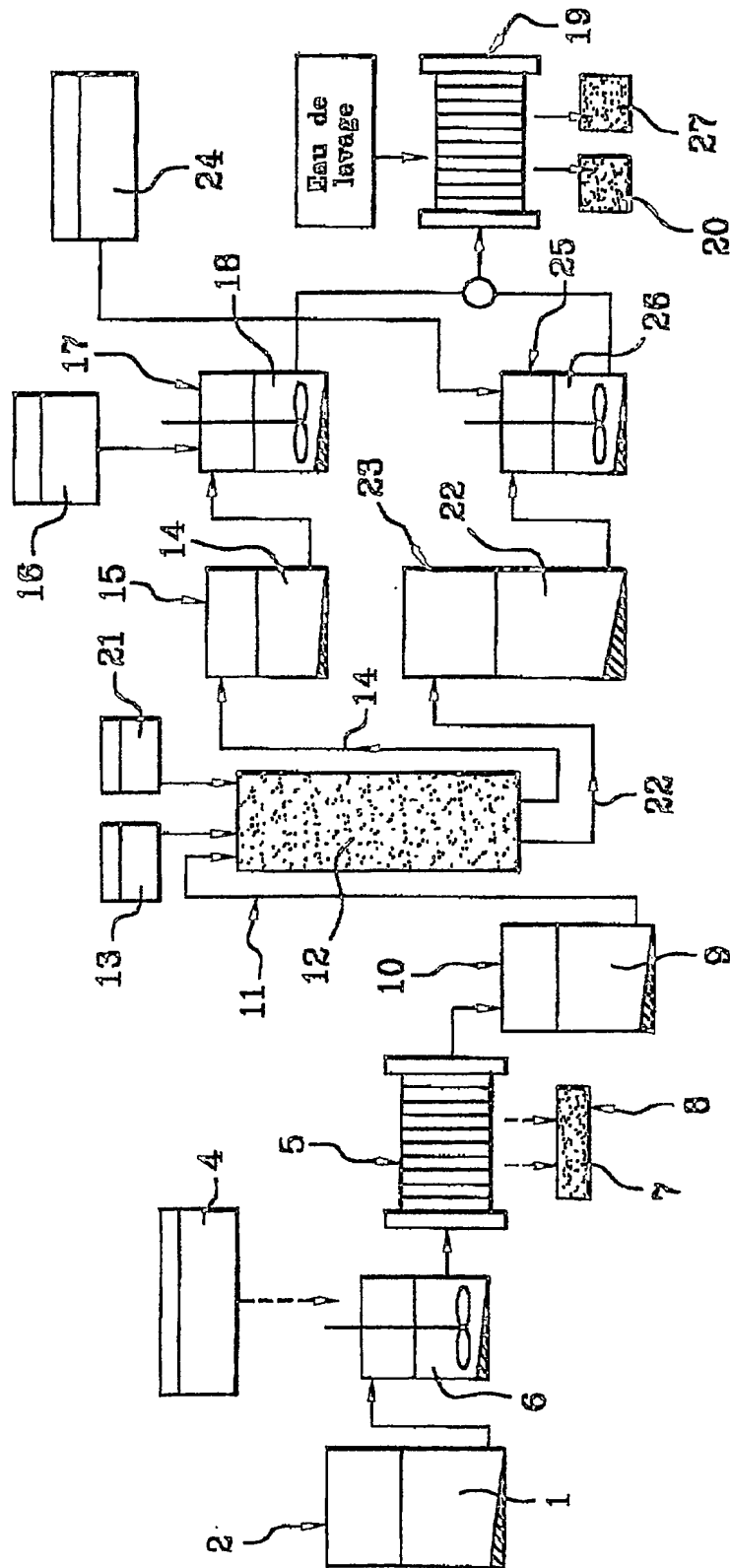
15           21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape préalable d'extraction du calcium présent dans l'effluent (1).

20           22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'extraction est réalisée par addition d'acide sulfurique, dans des quantités stœchiométriques.



1/1

Fig. 1



**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		016306.FR	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0200816	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de séparation du zinc et d'un second métal ne formant pas de complexe anionique en présence d'ions chlorures.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> SARP INDUSTRIES Zone portuaire de Limay Porcheville 427 Route du Hazay 78520 LIMAY FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		MULLER	
<b>Prénoms</b>		Pascal	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	domicilié au Cabinet BALLOT 7, rue Le Sueur	
	<b>Code postal et ville</b>	75116	PARIS
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		BENCHARA	
<b>Prénoms</b>		Athmane	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	domicilié au Cabinet BALLOT 7, rue Le Sueur	
	<b>Code postal et ville</b>	75116	PARIS
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		MEUX	
<b>Prénoms</b>		Eric	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	domicilié au Cabinet BALLOT 7, rue Le Sueur	
	<b>Code postal et ville</b>	75116	PARIS
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) BALLOT Paul Mandataire N° 92-1009 Cabinet BALLOT			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
 Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**CEV**  
 N° 11 235 02

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
 75800 Paris Cedex 08  
 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.**  
 (Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		016306.FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0200816	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de séparation du zinc et d'un second métal ne formant pas de complexe anionique en présence d'ions chlorures.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> SARP INDUSTRIES Zone portuaire de Limay Porcheville 427 Route du Hazay 78520 LIMAY FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DEVIGILI	
Prénoms		Pierre	
Adresse	Rue	domicilié au Cabinet BALLOT 7, rue Le Sueur	
	Code postal et ville	75116	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) BALLOT Paul Mandataire N° 92-1009 Cabinet BALLOT			